

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
COORDENAÇÃO DOS CURSOS DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

REVISÃO DA LITERATURA:  
DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DE ÁCIDOS GRAXOS E DERIVADOS –  
SÍNTESE DE BIO-ÓLEO

Autora: Ana Rita Ferreira Alves Teixeira

Orientador: Ary da Silva Maia

João Pessoa – 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
COORDENAÇÃO DOS CURSOS DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

REVISÃO DA LITERATURA:  
DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DE ÁCIDOS GRAXOS E DERIVADOS –  
SÍNTESE DE BIO-ÓLEO

Autora: Ana Rita Ferreira Alves Teixeira

Orientador: Ary da Silva Maia

Monografia Apresentada a COORDENAÇÃO  
DOS CURSOS DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA,  
Como requisito parcial à obtenção de grau de  
Bacharel em Química.

João Pessoa – 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
COORDENAÇÃO DOS CURSOS DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Ana Rita Ferreira Alves Teixeira

REVISÃO DA LITERATURA:  
DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DE ÁCIDOS GRAXOS E DERIVADOS –  
SÍNTESE DE BIO-ÓLEO

Monografia apresentada à COORDENAÇÃO DOS CURSOS DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA, como requisito à obtenção do grau de bacharel em Química.

Data da Defesa: 13/09/2013

BANCA EXAMINADORA:

---

Ary da Silva Maia (Orientador)

---

Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira (Avaliador)

---

José Rodrigues de Carvalho Filho (Avaliador)

## AGRADECIMENTOS

A meus pais, Lúcia de Fátima Ferreira e Lúcio Alves Teixeira, pela educação, exemplo, incentivo, e apoio fundamentais.

Aos meus familiares e amigos pelo apoio.

A todos os professores do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba, e a todos que já contribuíram com minha formação em outras instituições de ensino.

Aos colegas dos cursos de Engenharia Química, Bacharelado, Licenciatura e Pós-Graduação em Química que compartilharam do aprendizado durante minha trajetória.

Aos funcionários do Departamento de Química, bem como de outros setores desta instituição, que facilitam as diversas atividades de ensino aqui realizadas.

Ao orientador deste trabalho, professor Dr. Ary da Silva Maia, por todas as suas contribuições e especialmente pela confiança.

Aos professores Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho e Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos pelas orientações dadas em vários momentos da minha caminhada.

Ao professor Dr. Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira e mais uma vez ao professor Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho por terem aceitado o convite de avaliar o meu trabalho.

## RESUMO

A demanda por combustíveis atualmente é crescente, bem como a preocupação com os problemas ambientais vinculados à queima de combustíveis de origem fóssil. O desenvolvimento de tecnologias que possibilitem o aproveitamento dos recursos naturais renováveis na geração de energia é de extrema importância para a substituição das fontes convencionais, que podem se esgotar. A biomassa representa uma excelente alternativa de insumo para produção de combustíveis líquidos utilizados em motores a combustão, especialmente no setor de transportes. Assim, o aperfeiçoamento de processos empregados na transformação da biomassa em biocombustíveis é fundamental. Entre as rotas desenvolvidas, a pirólise seguida da hidrodesoxigenação (HDO) da biomassa, para síntese de bio-óleo, representa uma opção promissora para produção em escala industrial de combustíveis semelhantes ao diesel e à gasolina, e que, portanto podem ser incorporados à atual infraestrutura sem necessidade de grandes modificações. No entanto, para que a obtenção do bio-óleo possa ser realizada a custos comercialmente competitivos, a tecnologia disponível ainda deve ser aprimorada; para tanto é necessário o estudo de diversos fatores experimentais que influenciam nos rendimentos e custos do processo. Entre as áreas de pesquisa mais importantes estão a determinação de um grau ótimo de desoxigenação e o desenvolvimento de catalisadores com boas atividades e longos tempos de vida.

**Palavras-chave:** Biocombustíveis, Hidrodesoxigenação, bio-óleo.

## ABSTRACT

The need for fuels is increasing, as well as the environmental concern related to the consumption of crude oil derived fuels. The development of technologies that use the renewable natural resources as energy is very important to replace conventional fuels that are depleting. Biomass derived fuels are an optimal solution for this requirement, mainly in the transportation sector. Substantial research is a challenge to improve the production of fuels from biomass. The Pyrolysis and Hydrodeoxygenation (HDO) consist a feasible route for production of bio-fuels in industrial scale, together to conventional fuels and compatible with the infrastructure as we know. However, the competitiveness of this route is still far from application, and several aspects need further elucidation and technical advances. The factors that will have the major impact on ultimate viability are to upgrade catalyst life and the determination of an allowable level of oxygen that the existing refinery infrastructure can handle.

**Keywords:** Biofuel, Hydrodeoxygenation, Bio-oil.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	8
2. BIOCOMBUSTÍVEIS.....	11
3. HIDRODESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA.....	17
4. CATALISADORES .....	29
5. CONCLUSÕES.....	35
6. REFERÊNCIAS.....	36

## 1. INTRODUÇÃO

Com o aumento da população mundial e do consumo de energia, torna-se cada vez mais necessária a utilização de novas fontes energéticas, renováveis, que possam substituir aquelas derivadas do petróleo. Com um enfoque maior para o suprimento de energia no setor de transporte, diversas pesquisas vêm sendo realizadas a fim de desenvolver novos combustíveis, que possam substituir a gasolina e o diesel sem necessidade de grandes adaptações da infraestrutura industrial e dos motores utilizados atualmente com estas fontes tradicionais (MORTENSEN et al., 2011).

Para suprir essa demanda, e afim de também atender a uma consciência ecológica crescente – que aponta para as emissões de gases poluentes gerados na queima dos combustíveis fósseis como causa de diversos problemas ambientais – novas fontes energéticas renováveis são estudadas, e entre elas destaca-se a biomassa.

Embora os biocombustíveis de primeira geração já venham sendo eficientemente utilizados, sua produção está baseada em insumos que também servem para alimentação, o que gera uma indesejada fragmentação da produção agrícola entre os setores energético e alimentício. Por esta razão, os biocombustíveis de segunda geração ganham destaque nas pesquisas, já que são produzidos a partir de fontes menos convencionais de biomassa, tais como resíduos agrícolas e madeira (MORTENSEN et al., 2011).

Diversos processos podem ser empregados na transformação da biomassa em biocombustível, a exemplo da transesterificação, da fermentação e da pirólise. Sendo que esta última rota possibilita a utilização de insumos de baixa pureza e quando aliada a processos de desoxigenação do bio-óleo produzido, gera um produto que pode ser incorporado ao diesel em frações maiores que o biodiesel de primeira geração (LIMA et al., 2004).

A pirólise é um tratamento térmico com atmosfera controlada que utiliza altas taxas de aquecimento, submetendo a biomassa a temperaturas entre 300°C e 600°C por pequenos intervalos de tempo, a fim de se obter um produto com maiores densidades mássica e energética (MORTENSEN et al., 2011).



O bio-óleo produzido a partir da pirólise pode apresentar diferentes composições de acordo com a fonte de biomassa utilizada e com as condições do processo, mas, não deve ser diretamente utilizado como combustível devido aos altos teores de água e de compostos oxigenados, que afetam a polaridade, viscosidade, acidez, capacidade calorífica, e estabilidade do óleo (MORTENSEN et al., 2011).

Assim, é indicada a realização da desoxigenação do bio-óleo, que pode ser feita através dos processos de hidrodesoxigenação (HDO) ou de craqueamento com zeólitas. Em ambas as rotas considera-se que ocorram reações de craqueamento, descarbonilação, descarboxilação, hidrocrackeamento, hidrodesoxigenação, hidrogenação e polimerização, esquematizadas na Figura 1, a seguir. Mas o estudo das reações envolvidas e a determinação de condições experimentais que melhorem a eficiência na remoção do oxigênio são bastante difíceis devido à grande quantidade de substâncias que podem compor esta matriz (MORTENSEN et al., 2011).

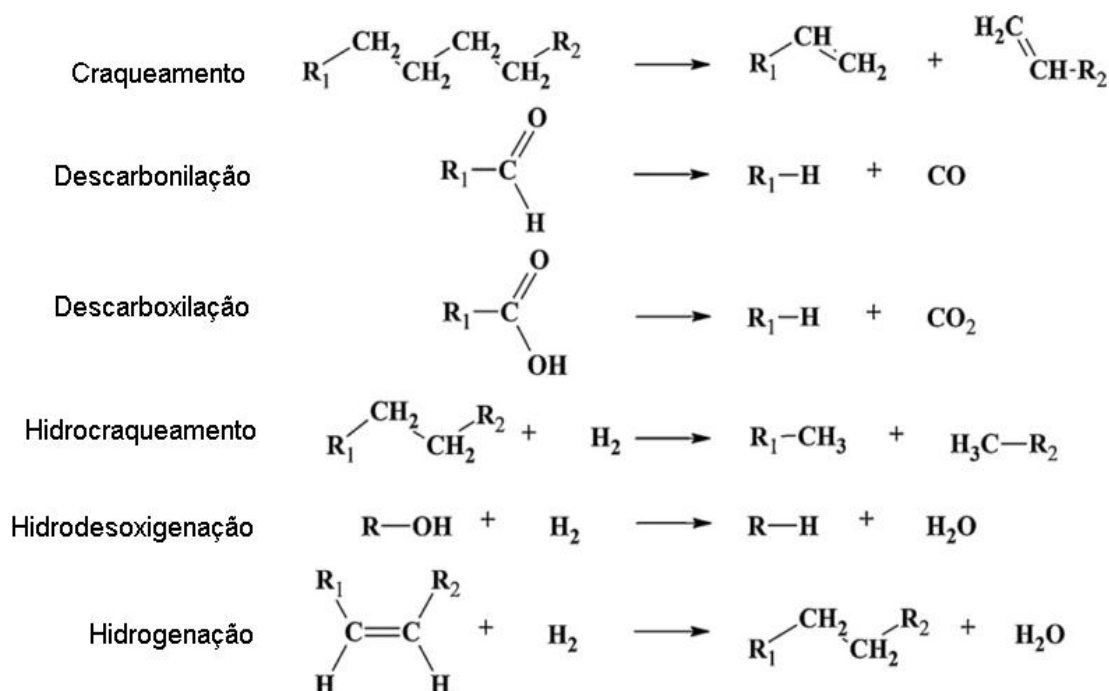


Figura 1 – Reações que contribuem com a HDO. Adaptado de Mortensen et al, 2011.

Diversos estudos vêm sendo realizados a fim de otimizar condições de operação como temperatura, pressão, tipo de catalisador e tempo de reação, bem como a realização do processo de modo contínuo ou em batelada e obter os melhores rendimentos para a remoção do oxigênio. Alguns resultados obtidos já apontam o processo de hidrodesoxigenação (HDO) como sendo mais vantajoso que o craqueamento utilizando zeólitas; já que a utilização do gás hidrogênio promove não só a eliminação do oxigênio como de insaturações, diminuindo a razão O/C e também aumentando a razão H/C, o que contribui ainda mais para o aumento da capacidade calorífica do biocombustível obtido (MORTENSEN et al., 2011).

No entanto, até que esta rota possa ser utilizada em grande escala na produção de biocombustíveis de maneira comercialmente competitiva, muitos aspectos do processo devem ser aprimorados tecnologicamente e analisados quanto aos custos envolvidos; mas algumas áreas de estudo são especialmente promissoras. A escolha de catalisadores estáveis e a determinação de um grau ótimo de desoxigenação compatível com a infraestrutura do processo de refino dos combustíveis convencionais são apontadas como fatores chave a serem determinados (ARBOGAST et al., 2013).

## 2. BIOCOMBUSTÍVEIS

O consumo das reservas de petróleo tem aumentado nas últimas décadas, devido ao aumento da população mundial e ao uso cada vez maior de transportes movidos a motores a combustão, a queima tem contribuído para a poluição atmosférica e o aquecimento global (BANKOVIĆ-ILIĆ; STAMENKOVIĆ; VELJKOVIĆ, 2012).

Os combustíveis fósseis contribuem com a emissão de CO<sub>2</sub>, que aumenta o efeito estufa, e de outros gases poluentes, como óxidos de enxofre e nitrogênio. Por esta razão, a procura pela substituição parcial dessa fonte tradicional de energia por fontes alternativas e renováveis é um assunto de grande importância para a indústria e para a área acadêmica. Várias formas de energias renováveis já são utilizadas, como energia solar e eólica; no entanto, só a biomassa pode ser convertida em combustíveis líquidos passíveis de serem utilizados com a atual infra-estrutura do setor de transportes (LOPES; CERQUEIRA; RIBEIRO, 2013).

Entre as fontes de biomassa disponíveis para produção de biocombustíveis estão açúcares, óleos vegetais, resíduos agrícolas, e biomassa lignocelulósica. Alguns biocombustíveis, chamados de primeira geração, já são incorporados ao mercado; como o bioetanol e o biodiesel, comercializado na forma de blends com o diesel de origem fóssil (LOPES; CERQUEIRA; RIBEIRO, 2013). No entanto, um dos problemas do consumo dos biocombustíveis de primeira geração é a competição entre o setor energético e de alimentos pela produção agrícola, já que estes combustíveis são produzidos principalmente a partir de espécies vegetais que também se prestam à alimentação humana.

Por outro lado, os biocombustíveis de segunda geração podem ser produzidos a partir de fontes menos convencionais de biomassa, que não participam do setor alimentício, como a biomassa lignocelulósica, e que podem ser cultivadas sem comprometer as áreas produtivas tradicionais nem a qualidade do solo. Estes combustíveis também podem ser produzidos a partir de resíduos, ganhando mais uma conotação ambiental positiva, no que diz respeito à destinação destes.

Os resíduos do cultivo de cana-de-açúcar, por exemplo, são queimados, gerando poluição quando poderiam servir de insumo para pirólise. Especialmente no Brasil, o maior produtor mundial desta espécie que já se presta à produção de bioetanol, a utilização de partes da planta que tradicionalmente não seriam aproveitadas representa uma alternativa especialmente interessante do ponto de vista econômico e ecológico (MORAES et al., 2012).

Comparando a possibilidade da utilização de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos e do bio-óleo desoxigenado como combustíveis, podemos concluir que este último é mais vantajoso. Os ésteres de ácidos graxos apresentam menor capacidade calorífica, baixa estabilidade durante estocagem devido a presença de insaturações, corrosão, e em geral, propriedades de fluído a baixas temperaturas indesejadas. Enquanto os hidrocarbonetos obtidos a partir da HDO de bio-óleo podem ser incorporados em frações maiores nas blends com os combustíveis tradicionais. Além disto, o biodiesel contém alto teor de oxigênio, contribuindo com o aumento do efeito estufa durante a combustão (BU et al., 2012). Outra desvantagem do biodiesel é a geração de grande quantidade de água contaminada, utilizada na etapa de lavagem no processo de síntese.

Além da utilização do bio-óleo como combustível, diferentes processamentos podem ser utilizados para produzir derivados químicos como fenólicos e cetonas cíclicas usados como resinas e solventes, aromáticos como solventes e outros compostos orgânicos que podem ser empregados na confecção de polímeros (BU et al., 2012).

A biomassa lignocelulósica é um importante resíduo das indústrias de papel e proveniente da produção de bioetanol, então é interessante que o seu processamento através da pirólise produza químicos com aplicabilidade industrial. No entanto, os produtos obtidos da pirólise de lignina estão entre os mais estáveis e resistentes ao *upgrade* do bio-óleo (BU et al., 2012).

A utilização direta de biomassa como fonte de energia é inviável por conta de custos de transporte, já que possui baixa densidade mássica e energética. Por outro lado, o produto de densificação, o bio-óleo também não deve ser utilizado como combustível, já que tem alto teor de oxigênio e água, elevada acidez, baixa

estabilidade, pouca solubilidade com os combustíveis tradicionais (gasolina e diesel) e tem baixa capacidade calorífica. Como a maioria destas características está associada à presença de compostos oxigenados, a desoxigenação é uma excelente solução para o seu processamento.

Em escala laboratorial, um pré-tratamento do bio-óleo pode ser realizado através de processos simples para retirada de parte da água presente. Como o bio-óleo está sujeito a sofrer reações de polimerização, o aquecimento não é indicado e a destilação torna-se inviável, a desidratação com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro pode remover parcialmente a água presente, mas o bio-óleo obtido pode apresentar alto teor de enxofre; outra possibilidade é a reação entre os ácidos de cadeia curta presentes no bio-óleo com um álcool produzindo ésteres, assim o óleo tende a separar em duas fases de onde a água pode ser removida, este procedimento pode diminuir o teor de água de 33% para 11% (JACOBSON; MAHERIA; KUMAR DALAI, 2013).

Pode-se ainda remover água do bio-óleo acrescentando solventes que promovam a separação em fases com maior e menor afinidade; de modo interessante, o acréscimo de um excesso de água faz com que ocorra separação entre compostos de alta polaridade na fase aquosa – que pode ser aproveitada em processos fermentativos, por ser rica em carboidratos – e de baixa polaridade numa segunda fase orgânica, onde o teor de água é de apenas 2% (JACOBSON; MAHERIA; KUMAR DALAI, 2013).

Outra opção de tratamento para remoção da água do bio-óleo sem a utilização de catalisador é a extração com  $\text{CO}_2$  supercrítico. A extração separa os compostos orgânicos da fase aquosa e o produto obtido apresenta maior capacidade calorífica e menor teor de oxigenados que o bio-óleo de onde foi extraído. O  $\text{CO}_2$  supercrítico é considerado um solvente verde, já que sua utilização não necessita de cuidados com a disposição de resíduos como ocorre na extração com solventes orgânicos convencionais (JACOBSON; MAHERIA; KUMAR DALAI, 2013).

Entre as diversas rotas disponíveis para a produção de biocombustíveis em escala industrial, a síntese de bio-óleo a partir da pirólise de insumos de baixa pureza parece ser a mais promissora (ARBOGAST et al., 2013).

De acordo com Mortensen e colaboradores (2011), o processo pode ser descrito da seguinte forma: a biomassa é seca e triturada para que se obtenha partículas pequenas o suficiente para sofrerem um rápido e eficiente aquecimento (2-6mm). Atualmente, areia aquecida é utilizada como fonte de calor para submeter a biomassa a elevadas temperaturas. O bio-óleo obtido é filtrado e armazenado. É interessante que o gás obtido como subproduto contém metano e outros hidrocarbonetos que podem ser utilizados para secar a biomassa ou como combustível para aquecer a areia e reiniciar o processo.

Após a pirólise, uma etapa de refinamento é necessária para que este produto possa ser utilizado como combustível na infra-estrutura atual. Para tanto, o bio-óleo é inicialmente pressurizado e aquecido a 150-280°C; nesta etapa de estabilização, também poderia ser realizado um processo de aquecimento sem o catalisador a temperaturas entre 200°C e 300°C, com ou sem atmosfera de hidrogênio, para diminuir ainda mais a tendência a formação de coque durante a HDO (MORTENSEN et al., 2011).

Um cuidado especial deve ser tomado com o produto da pirólise antes da HDO, já que sua composição inclui fenóis, cetonas, aldeídos, guaiacóis, furanos e outros compostos oxigenados com tendência à polimerização, pouco estáveis e que podem sofrer oxidação. Então deve ser evitado um tempo longo durante o transporte ou a estocagem, inclusive porque o pH ácido do bio-óleo obtido exige a utilização de recipientes ou dutos resistentes à corrosão.

Durante a hidrodessoxigenação, inicialmente uma etapa destilação deve separar a fração leve de bio-óleo daquela mais pesada; esta última pode ser submetida a um processo de craqueamento e depois incorporada à fração leve. Por fim, o bio-óleo é destilado para separação entre compostos equivalentes à gasolina, diesel, etc. A Figura 2, a seguir, esquematiza o processo.

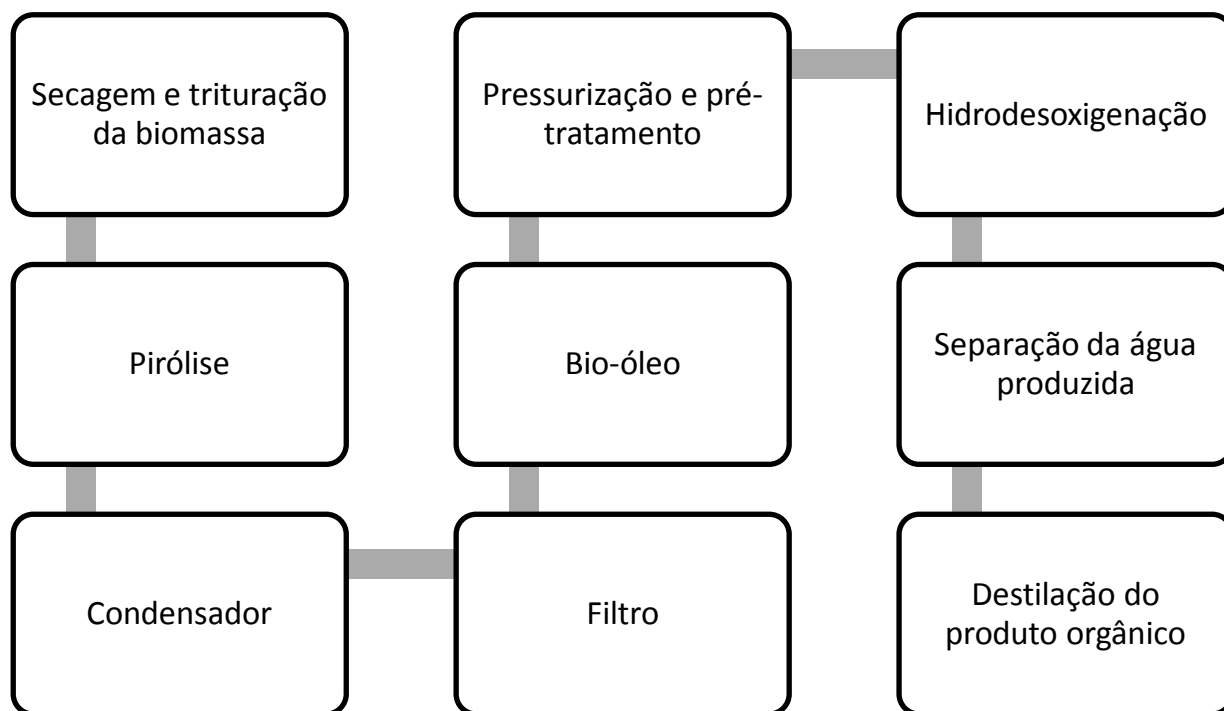


Figura 2 – Esquema geral das etapas de pirólise e HDO.

Apesar dos gases gerados no processo serem utilizados na produção de hidrogênio, este não seria suficiente para suprir o consumo do processo de HDO; o que torna necessária a complementação com mais bio-óleo ou outro insumo para a produção do gás usado na síntese (MORTENSEN et al., 2011).

A produção de hidrogênio a partir da biomassa pode constituir uma solução não somente para a demanda requerida na HDO, mas como uma metodologia geral para se obter esse gás combustível. A reforma catalítica de alguns produtos do bio-óleo de pirólise, como o ácido acético, que não tem aplicação direta como combustíveis líquidos é uma rota interessante. Para tal finalidade, catalisadores com fase ativa de níquel já tem aplicações industriais na reforma de metano, etanol e glicerol. E outros metais suportados, como cobalto e metais nobres, também apresentam características interessantes para serem empregados como catalisadores (ASSAF; NOGUEIRA; ASSAF, 2013).

Buscando essa aplicação da hidrodessoxigenação, este grupo de pesquisadores brasileiros ASSAF; NOGUEIRA; ASSAF (2013) obteve bons rendimentos na produção de gás hidrogênio partindo de ácido acético com catalisadores de níquel e cobalto suportados em alumina. Os resultados mostraram a possibilidade de diminuição da temperatura do processo para catalisadores mistos dos dois metais quando comparados com àqueles de níquel. Neste estudo, não foi observada a transformação dos metais à óxidos, nem modificações na estrutura do suporte, indicando que o catalisador se apresentou estável às condições de temperatura empregadas.

Existe ainda a perspectiva de que a produção de hidrogênio seja proveniente da hidrólise com energia solar, o que tornará o processo de produção de combustível através do *upgrade* do bio-óleo ainda mais competitivo.

Outras barreiras tecnológicas que devem ser vencidas para que a produção desse biocombustível seja comercialmente competitiva são o desenvolvimento de um catalisador com longo tempo de vida e a determinação de um nível aceitável de oxigênio no bio-óleo após HDO para que este possa ser refinado juntamente com os combustíveis tradicionais na infra-estrutura industrial já disponível (ARBOGAST et al., 2013).



### 3. HIDRODESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA

O hidroprocessamento é uma etapa importante em diversos processos industriais, na síntese de solventes, no refino do petróleo, na obtenção de combustíveis.

A HDO tem pequena importância durante o hidroprocessamento das frações leves de petróleo, mas sua contribuição aumenta juntamente com o ponto de ebulição dos componentes obtidos por destilação, então é fundamental no tratamento de frações pesadas. Entre os diversos compostos oxigenados encontrados nessas matrizes, fenóis e furanos têm maior resistência a serem desoxigenados (FURIMSKY, 2000).

Os hidrocarbonetos obtidos a partir do petróleo podem ser usados como combustíveis, mas também são produtos químicos que servem de base para as indústrias de polímeros, solventes, aditivos, etc. A indústria petroquímica se estende a outros setores além do de transportes, o que torna a dependência das reservas de petróleo ainda mais perigosa para o ambiente e para a economia. Por esta razão, a produção de hidrocarbonetos a partir da hidrodesoxigenação de bio-óleo para produção de químicos de base representa mais uma etapa que pode ser alcançada na substituição de produtos fósseis por produtos renováveis (PYL et al., 2012).

Para obter um combustível adequado à comercialização, que possa ser estocado e transportado sem perder suas características, e que tenha bom desempenho durante a combustão, são necessárias diversas etapas de processamento, seja o insumo de fonte convencional ou originado de biomassa. No entanto, as reações que ocorrem durante o *upgrade* do combustível dependem de sua origem, e seu estudo é de extrema importância na determinação das melhores condições de processamento.

Quanto a matrizes provenientes de biomassa, deve-se considerar diferenças entre o bio-óleo produzido a partir do processo de *High pressure liquefaction*, que apresentam cerca de 25% em massa de oxigênio; ou proveniente da pirólise, com cerca de 50% de oxigênio; ambas as matrizes são compostas de fenóis, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, ésteres, alcoóis, e éteres (FURIMSKY, 2000). Neste trabalho, o bio-óleo obtido a partir da pirólise é considerado.

Como já descrito anteriormente, para a obtenção de biocombustíveis de segunda geração a partir de bio-óleo de pirólise, duas rotas são apontadas como métodos promissores para a produção destes combustíveis sintéticos: o craqueamento com zeólitas e a hidrodesoxigenação. Ambas as rotas representam a possibilidade de produção de biocombustíveis com custos comercialmente competitivos e que podem ser utilizados sem grandes adaptações da infra-estrutura adotada para combustíveis fósseis (MORTENSEN et al., 2011). Apesar do craqueamento empregando zeólitas utilizar condições brandas de reação, a HDO apresenta maiores vantagens em relação ao rendimento e à qualidade do produto obtido.

As condições de realização da hidrodesoxigenação dependem do teor e dos tipos de compostos oxigenados presentes no meio. E em alguns casos mais de um estágio de HDO é necessário: um primeiro estágio, é realizado a temperaturas menores (300°C) e visa retirar os compostos aromáticos sujeitos a polimerização, sendo chamado de estágio de estabilização, enquanto um segundo estágio, realizado a temperaturas mais altas (350°C) retira outros oxigenados (FURIMSKY, 2000).

No hidrotratamento de bio-óleo produzido a partir da pirólise de biomassa, a hidrodesoxigenação é uma reação crucial, já que estes insumos podem conter até 50% de oxigênio. Alguns dos compostos com oxigênio podem sofrer reações de polimerização e causar instabilidade ao combustível, além do baixo desempenho durante a combustão e envenenamento dos catalisadores. Assim a diminuição do teor de compostos oxigenados no bio-óleo é importante para sua qualidade e para aumentar sua capacidade calorífica (FURIMSKY, 2000).

Desse modo, é primordial o estudo das reações de hidrodessoxigenação com compostos modelo, e partir destes fazer inferências acerca do que ocorre com insumos reais, para determinar condições ótimas de operação, os possíveis mecanismos envolvidos no processo, parâmetros cinéticos, e catalisadores estáveis que maximizem a dessoxigenação.

Todas as condições reacionais são determinantes para o sucesso do processo de HDO; a temperatura, a pressão de H<sub>2</sub>, o tipo de catalisador, e o tempo de reação podem modificar bastante o rendimento de óleo e a taxa de dessoxigenação obtidos no processo, calculados conforme as equações 1 e 2, a seguir (MORTENSEN et al., 2011).

$$\text{Rendimento de óleo} = \left( \frac{\text{massa de óleo}}{\text{massa de insumo}} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Grau de dessoxigenação} = \left( 1 - \frac{\%O_{\text{massa no produto}}}{\%O_{\text{massa no insumo}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Esses dois parâmetros juntos são importantes para avaliar a eficiência da HDO. Como a dessoxigenação também produz água e gás, especialmente em condições reacionais mais drásticas, um alto grau de dessoxigenação deve estar acompanhado de um baixo rendimento de óleo. Por esta razão, é importante determinar até que ponto o oxigênio precisa ser removido.

Em geral, a partir de cálculos termodinâmicos se espera que um aumento da temperatura melhore o grau de dessoxigenação obtido, no entanto, alguns estudos mostram que o aumento da temperatura pode diminuir o rendimento de óleo, principalmente devido ao aumento do rendimento na fase gás; então a escolha da temperatura mais adequada ao processo deve levar em consideração aspectos cinéticos (MORTENSEN et al., 2011).

Para se obter bons rendimentos, uma elevada pressão é requerida no sistema reacional, a fim de aumentar a solubilidade do hidrogênio no óleo e sua disponibilidade para reagir, bem como facilitar a eliminação de oxigênio a partir da hidrogenação de ligações insaturadas (MORTENSEN et al., 2011). Por outro lado, pressões muito elevadas podem deslocar o equilíbrio no sentido inverso da reação, já que alguns produtos são gasosos. Então a escolha da pressão é um fator delicado.

O acompanhamento do consumo de hidrogênio revela que inicialmente o consumo é relativamente baixo, já que as moléculas mais reativas são facilmente desoxigenadas, enquanto aquelas com ligações carbono-oxigênio mais estáveis só são convertidas com excesso de hidrogênio, já que a hidrogenação antecede a eliminação do heteroátomo (MORTENSEN et al., 2011).

A utilização de excesso de hidrogênio a elevada pressão deve, então, ser benéfica para o processo, contribuindo para a redução da razão O/C e aumento da razão H/C, e os dois efeitos aumentam a qualidade e capacidade calorífica do combustível obtido (MORTENSEN et al., 2011).

Considerações acerca da força relativa das ligações que se quebram e se formam para eliminação do oxigênio em cada tipo de composto presente no bio-óleo podem explicar a persistência de determinadas espécies oxigenadas e a necessidade da realização da HDO em duas etapas. A força da ligação C-O é maior para carbonos aromáticos, como em fenóis e éteres aromáticos, do que em carbonos alifáticos. Em insumos que contém estes compostos, a desoxigenação é facilitada com o aumento da pressão de gás hidrogênio no sistema reacional, para que ocorra a hidrogenação do anel aromático e o enfraquecimento da ligação entre carbono e oxigênio (FURIMSKY, 2000).

Por essa razão, a elucidação do mecanismo envolvido na desoxigenação de furanos e fenóis é importante no processamento de quaisquer insumos; e o estudo de outros compostos modelo, como moléculas semelhantes ao guaiacol, dihidroxibenzenos, metilariléteres e ácidos carboxílicos também é importante na avaliação do *upgrade* do bio-óleo. Um fator a considerar durante a análise é a competição com outras reações, como hidrodessulfurização (HDS),

hidrodenitrificação (HDN), hidrogenação (HYD), hidrodemetilação (HDM); outros parâmetros que podem afetar o mecanismo seguido são as condições experimentais, o catalisador utilizado e a composição do insumo.

Entre os compostos oxigenados, os principais componentes de bio-óleos proveniente de pirólise são dihidroxifenóis, alquil-ariléteres, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres e alcoóis. Especialmente para estes compostos, um estágio de estabilização é requerido para prevenir a formação de coque, e os principais produtos dessa etapa são fenóis. Assim, para a análise do segundo estágio de HDO, podem-se considerar os resultados reportados anteriormente para essa classe de compostos. Seguem, na Figura 3, as estruturas dos principais compostos presentes nesta matriz.

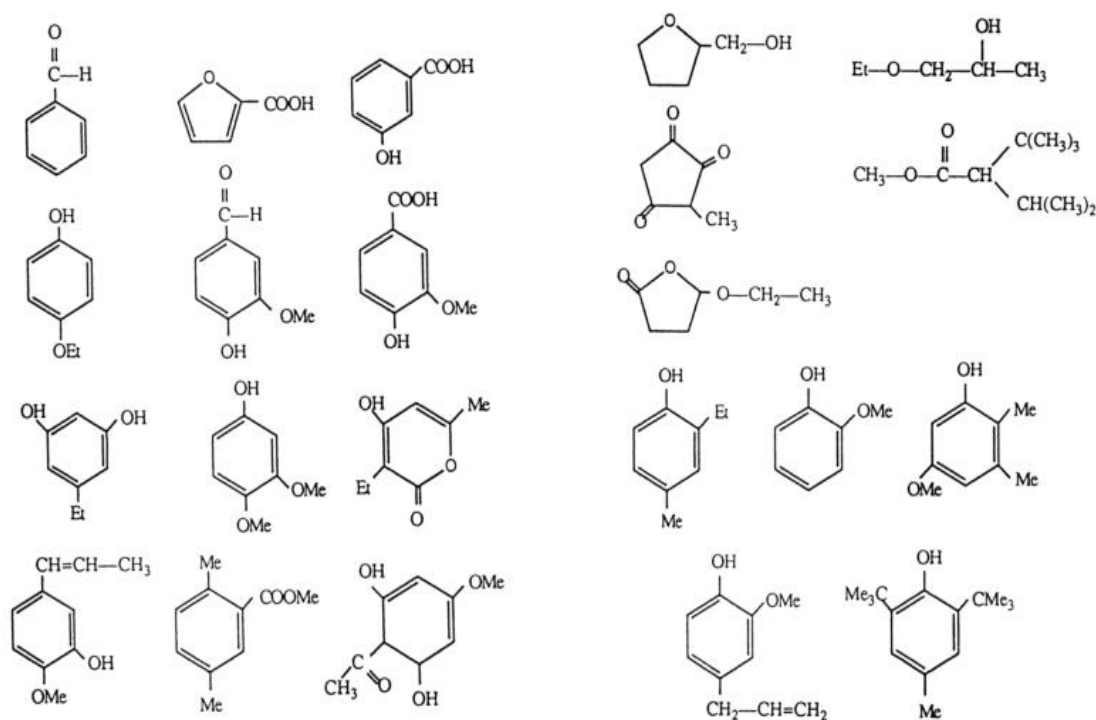


Figura 3 – Estruturas dos principais componentes do bio-óleo (Furimsky, 2000).

De acordo com Furimsky (2000), as condições de hidrodesoxigenação de furanos a 400°C com catalisadores de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com pressão de H<sub>2</sub> próxima a atmosférica produzem alcenos e alcanos, sendo que o rendimento desses últimos diminui com o tempo de reação, acompanhando uma diminuição de hidrogênio reativo disponível, o que indica a ocorrência de uma possível desativação do catalisador. De acordo com dados termodinâmicos, nas condições de pressão de H<sub>2</sub> geralmente empregadas o anel de furano é hidrogenado a tetrahidrofurano (THF), que pode ser apontado como um importante intermediário na reação, já que sua hidrodesoxigenação pode ser até 3 vezes mais rápida que a do composto parental. Assim, o estudo da desoxigenação do THF é interessante, e, segundo o autor, produz principalmente butadieno e outros hidrocarbonetos com três e quatro carbonos que também aparecem como produtos da HDO do furano.

Outro parâmetro que pode afetar a atividade e a seletividade na HDO de furanos é o suporte catalítico utilizado. Em estudo comparativo realizado por KREUZER e KRAMER (1997) para catalisadores com a fase ativa de platina a atividade foi maior para aqueles suportados em titânia, em relação aos de alumina e destes em relação aos de sílica.

Segundo estudo publicado por LEE (1984), durante o tratamento do benzofurano com catalisador Co-MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e submetido a 6,5 MPa de H<sub>2</sub>, os produtos obtidos são apenas aqueles provenientes da hidrogenação do anel furano para temperaturas abaixo de 310°C, como o o-etilfenol; somente acima desta temperatura pode-se observar a formação dos produtos de hidrodesoxigenação: etilbenzeno, etilciclohexano, etilciclohexeno e pequenas quantidades de ciclohexano e ciclohexeno. Partindo do o-etilfenol, os produtos de HDO são os mesmos obtidos para o benzofurano, porém sem a necessidade de temperaturas maiores, o que pode sugerir que este dificulta a eliminação do oxigênio do seu intermediário hidrogenado.

O trabalho de outros autores (BALDWIN et al., 1988) confirma em parte esses resultados e demonstra como a escolha da temperatura, pressão e tipo de catalisador podem mudar a composição do produto da HDO. Uma conversão quase completa a hidrocarbonetos foi obtida por ABE e BELL (1993) utilizando um catalisador Mo<sub>2</sub>N, pressão de H<sub>2</sub> próxima a atmosférica e temperatura mais elevada

(400°C). Um mecanismo proposto para HDO do Benzofurano está esquematizado na figura 4, a seguir.

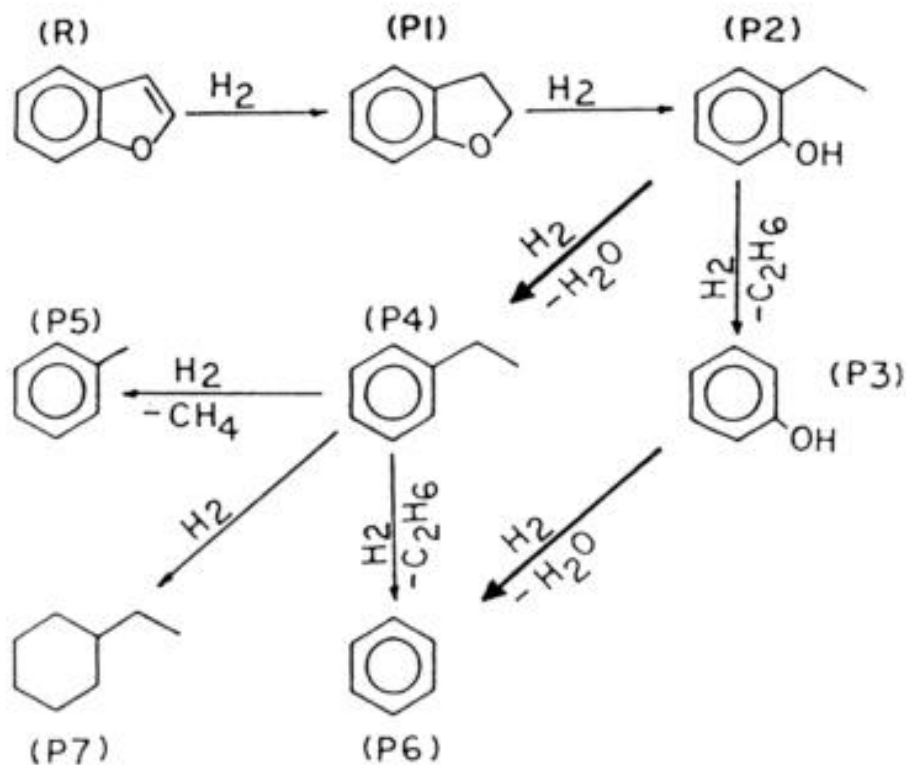


Figura 4 – Mecanismo proposto para HDO do Benzofurano (Furimsky, 2000).

Para o estudo da HDO de compostos fenólicos, um importante efeito apontado por OLLIS (1983) é o tipo de substituição; em seu trabalho comparando a HDO de cresóis em diferentes faixas de temperatura e pressão, o autor pôde concluir que meta-cresóis são mais reativos que para-cresóis, e estes do que orto-cresóis, mas sempre obtendo tolueno e ciclohexano como principais produtos. O efeito estérico negativo dos isômeros orto é reportado por outros autores, mostrando que sua importância independe do tipo de catalisador utilizado. Seguem esquemas para o mecanismo proposto para HDO de 2-metilfenóis e para a formação de xilenos a partir de cresóis, nas figuras 5 e 6, respectivamente.

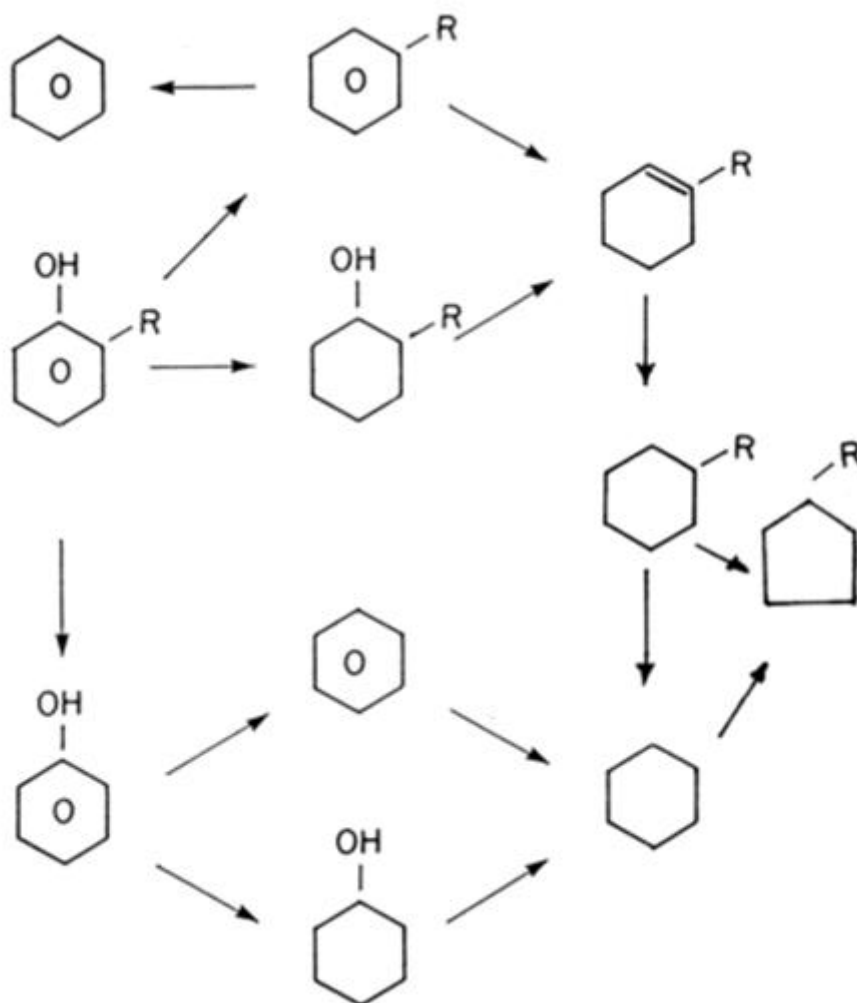


Figura 5 – Mecanismo proposto para HDO de 2-metilfenóis. Adaptado de Furimsky (2000).

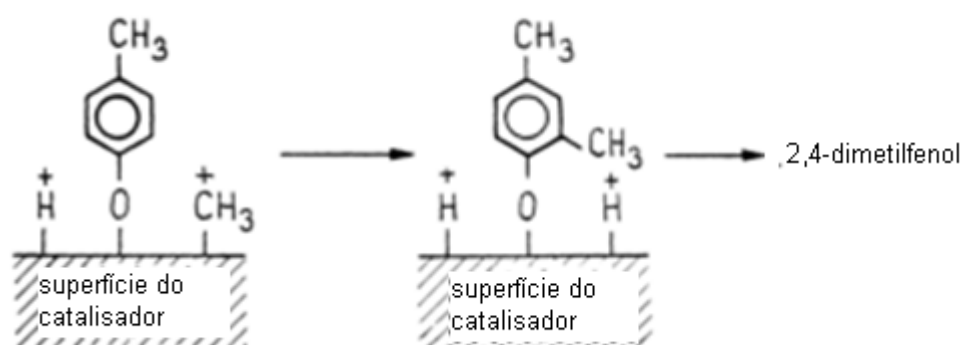


Figura 6 – Mecanismo para formação de xilenos partindo de cresóis. Adaptado de Furimsky (2000).



Nesse mesmo estudo, OLLIS (1983) investigou o efeito da temperatura: para temperaturas menores (225-275 °C) foi observada a formação de tolueno e posterior hidrogenação a metilciclohexano, enquanto para temperaturas mais elevadas de HDO (350-400°C) ocorre a formação deste produto diretamente a partir do cresol adsorvido no catalisador.

Outra importante classe de compostos oxigenados para a reação de hidrodessoxigenação são os ariléteres, devido a sua alta estabilidade. De acordo com o trabalho de ARTOK, ERBATUR e SCHOBERT (1996), a HDO do dinaftiléter e do difeniléter seguem o seguinte mecanismo: hidrogenação dos compostos e intermediários seguida da dehidroxilação, porém com a formação inicial de benzeno e fenol quando partindo do difeniléter. O esquema do mecanismo proposto está ilustrado na Figura 7, a seguir. As substâncias correspondentes às outras estruturas apresentadas devem seguir mecanismo semelhante.

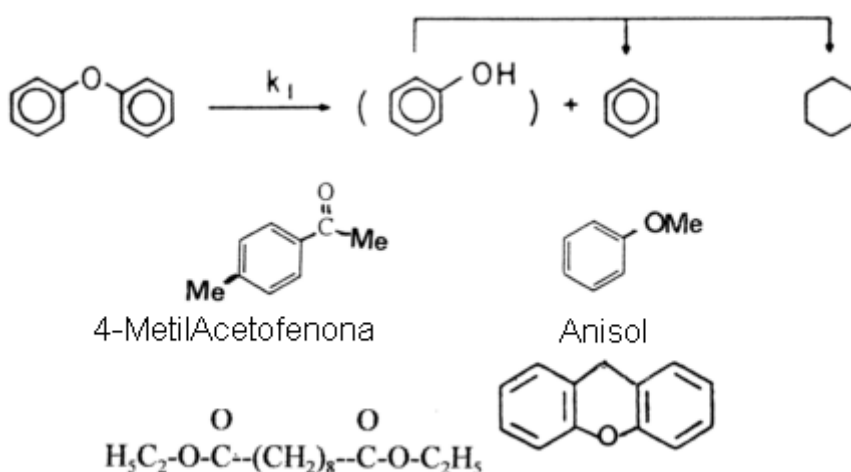


Figura 7 – Mecanismo para HDO do difeniléter. Adaptado de Furimsky (2000).

Na etapa de estabilização, algumas das espécies importantes são aquelas semelhantes ao guaiacol, pela relativa abundância em bio-óleos, baixa estabilidade e tendência a formar coque. De acordo com mecanismo proposto por LAURENT e DELMON (1994), utilizando catalisador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ocorre hidrogenólise do grupo metoxi gerando catecol e metano, seguida da eliminação de OH, produzindo fenol. A formação de coque é atribuída à interação com o suporte catalítico utilizado, e também é observada na HDO do catecol. O mesmo grupo de estudiosos mostrou a

maior taxa de hidrogenólise e menor formação de coque obtida com catalisador suportado em carvão.

LAURENT e DELMON (1994) avaliaram também a cinética da HDO de compostos modelo presentes na matriz de bio-óleo. Os autores compararam a atividade de dois catalisadores comerciais na forma de sulfetos,  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ , ajustando os dados experimentais do início da reação para uma equação de pseudo-primeira ordem com sucesso.

Para a reação de hidrodesoxigenação da 4-metilacetofenona, a conversão é rápida e chega a 100% em 2 horas de reação a  $260^\circ\text{C}$ , obtendo etil-metilbenzeno como produto; os autores reportam que até 90% de conversão a cinética de primeira ordem foi seguida e que os catalisadores utilizados tem eficiências semelhantes para este composto, sendo a do catalisador de cobalto um pouco superior.

Na avaliação da HDO do diéster carboxílico LAURENT e DELMON (1994) obtiveram vários produtos, o que torna o estudo cinético da reação mais complicado. Por esta razão, considerando apenas a conversão do decanoato de etila e do ácido decanóico em condições iniciais de reação, os dados puderam ser ajustados para uma cinética de pseudo primeira ordem. Foi observado um aumento na atividade do catalisador com o consumo dos reagentes, e ainda que a velocidade de conversão do grupo carboxílico do éster chega a ser duas vezes maior que a do grupo ácido. Para estes compostos, o catalisador de níquel apresentou maior atividade.

A conversão do guaiacol nas condições reacionais utilizadas por LAURENT e DELMON (1994) produziu catecol e fenol como produtos, além de traços de benzeno e ciclohexano. Os resultados mostram que o catecol é produzido principalmente no início da reação, enquanto o fenol é produzido de maneira contínua durante a reação, exceto no início dela. A partir destes dados, os autores sugerem que o catecol é produto primário e que o fenol não é apreciavelmente obtido diretamente do guaiacol. Mesmo para os dados iniciais da reação não houve um bom ajuste para o modelo de pseudo primeira ordem, como geralmente é observado para compostos oxigenados modelo, indicando que possivelmente ocorra uma diminuição da atividade catalítica com o passar do tempo. Também para a conversão do guaiacol, o catalisador de níquel apresentou melhor atividade. O

mecanismo proposto para HDO do guaiacol está esquematizado na Figura 8, a seguir.

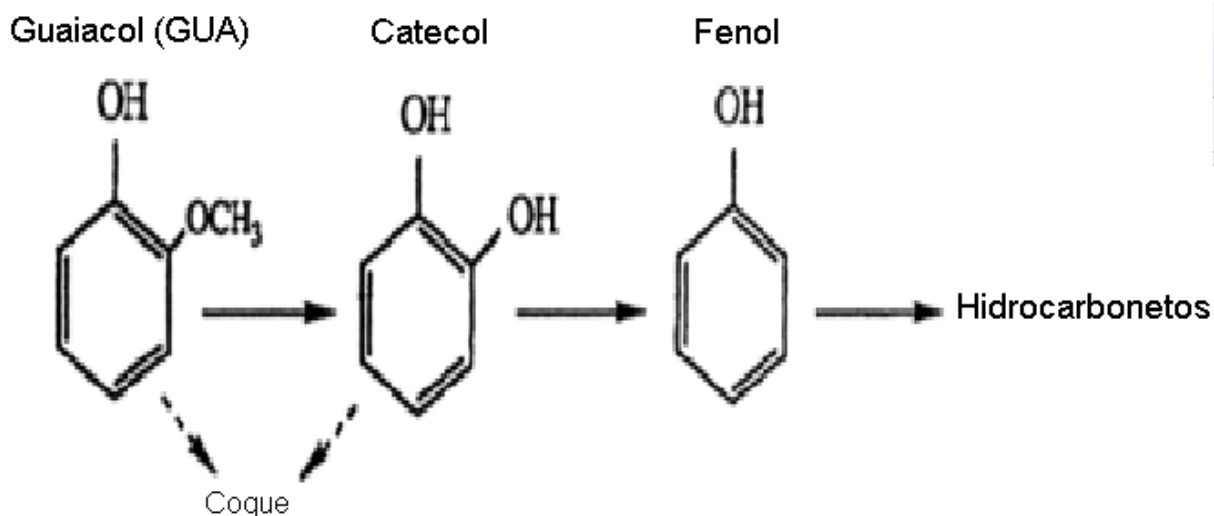


Figura 8 – Mecanismo proposto para HDO do Guaiacol. Adaptado de Furimsky (2000).

É difícil determinar a reatividade relativa de diferentes compostos frente a HDO já que as condições de processamento empregadas por diferentes estudiosos (tipo e concentração de catalisador, tempo de reação, pressão de gás hidrogênio, concentração de reagente e, especialmente, temperatura) podem produzir diferentes resultados. Por esta razão é importante definir a reatividade como a completa conversão de compostos oxigenados a compostos livres de oxigênio (FURIMSKY, 2000).

Para a HDO de bio-óleo um cuidado especial deve ser tomado ao interpretar resultados, já que em muitos estudos o maior objetivo é a etapa de estabilização, e por esta razão o efeito observado é o desaparecimento do reagente, e não a completa conversão a compostos sem oxigênio.

Baseado em dados termodinâmicos e nos resultados de outros pesquisadores, Furimsky (2000) expõe uma possível ordem de reatividade entre compostos de oxigênio: alcoóis > cetonas > alquiletéres > ácidos carboxílicos = m- e p-fenóis = naftol > fenol > diariletéres = o-fenóis = furanos > benzofuranos > dibenzofuranos.

Após comparar as características do bio-óleo, óleo de HDO, óleo submetido a craqueamento com zeólitas e óleo cru relatados por diversos pesquisadores, Mortensen e colaboradores (2011) concluem que as características do bio-óleo processado por HDO se aproximam bastante das do óleo cru. Um produto com grau de menos que 5% em massa de oxigenados é obtido por essa rota; a viscosidade e a acidez do bio-óleo também são diminuídas, enquanto a capacidade calorífica é aumentada.

#### 4. CATALISADORES

Diversos catalisadores foram testados para a HDO. Segundo FURIMSKY (2000), o catalisador e o suporte catalítico afetam o mecanismo e a cinética da HDO, então a escolha é crucial para o sucesso do processo.

Para catalisadores de  $\text{MoS}_2$  suportados em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , os sítios ativos para hidroprocessamento são provavelmente vacâncias de enxofre, ou sítios insaturados, que têm caráter de ácidos de Lewis e por esta razão podem adsorver espécies com grande densidade eletrônica, tais como compostos de nitrogênio e oxigênio. Estudos comprovam que os sítios de catalisadores bimetálicos são mais ativos que aqueles que contêm apenas molibdênio, embora se evidencie que a presença de níquel ou cobalto, por exemplo, não aumente o número de vacâncias de enxofre nem as torne mais ácidas. Por outro lado, essas vacâncias podem estar associadas à concentração de  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , de modo que a presença de água e outros compostos de oxigênio podem afetar a estrutura do catalisador, assim como a falta de compostos doadores de enxofre (FURIMSKY, 2000).

Em catalisadores bimetálicos  $\text{NiMo-S}_2$  e  $\text{CoMoS}_2$ , os metais níquel e cobalto devem agir como doadores de densidade eletrônica para os átomos de molibdênio, enfraquecendo as ligações entre este e o enxofre e gerando as vacâncias ativas para a catálise (MORTENSEN et al., 2011).

Na superfície destes catalisadores, deve haver adsorção do oxigênio nas vacâncias de enxofre, por outro lado, devem haver espécies S-H geradas a partir do  $\text{H}_2$  fornecido que podem doar o próton para a molécula adsorvida, formando um carbocátion. Em seguida, a ligação carbono-oxigênio pode ser quebrada liberando o produto desoxigenado e água. O mecanismo proposto pode ser observado na Figura 9, a seguir.

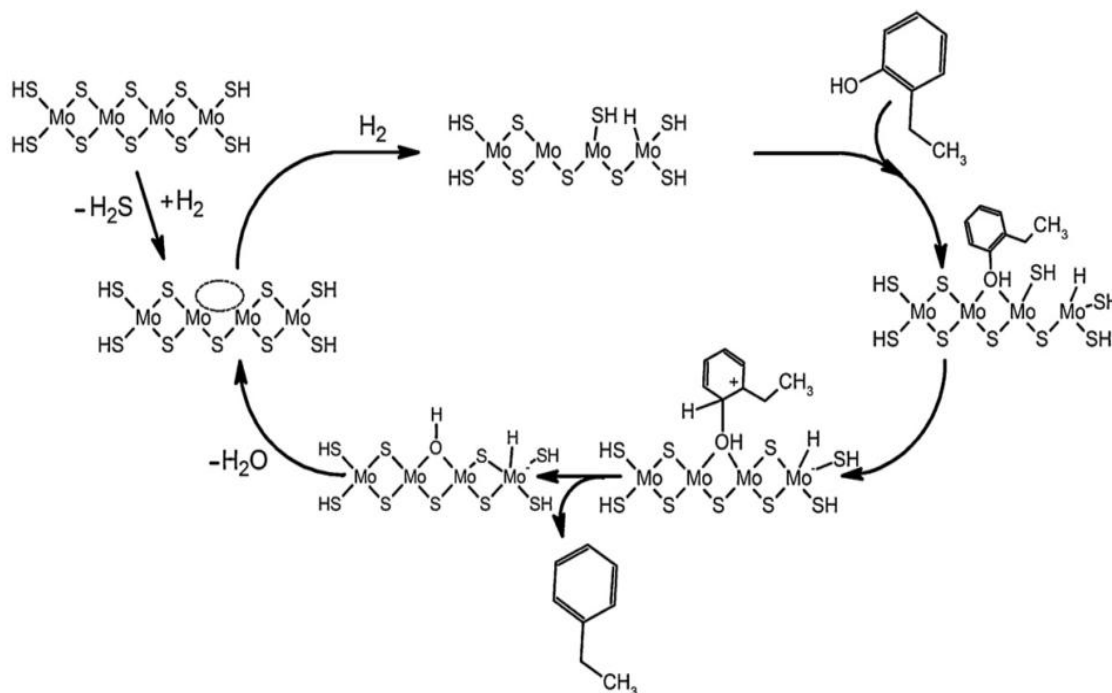


Figura 9 - Mecanismo proposto para HDO em um catalisador de  $\text{Co-MoS}_2$ . (MORTENSEN et al., 2011).

Outra importante inferência é que produtos livres de oxigênio provem de interações deste átomo com o sítio ativo do catalisador, enquanto produtos hidrogenados se formam a partir da interação de uma ligação  $\pi$  com os sítios. Desse modo, o tamanho dos sítios disponíveis deve influenciar nos produtos formados (FURIMSKY, 2000).

Um problema observado, no entanto, é a desativação do catalisador quando o oxigênio deixa de ser removido eficientemente na formação da água e passa a ser incorporado na estrutura do catalisador. A única solução para esta desativação seria a introdução de  $\text{H}_2\text{S}$  no meio reacional, regenerando o catalisador; no entanto essa medida pode acarretar na presença de enxofre no produto, quando, na verdade, se espera que o biocombustível produzido seja livre deste elemento poluente.

Devida a inibição à hidrodessulfurização causada por compostos de oxigênio e à inibição à HDO por compostos de enxofre, acredita-se que ocorra competição durante o processo de adsorção, e que os sítios ativos para HDS e para HDO nos catalisadores utilizados tenham forma similar.

Quanto aos suportes catalíticos utilizados, a alumina parece ser desfavorável já que em presença de água tem tendência a ser convertida em boemita ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ), que oxida o níquel em um catalisador de  $\text{Ni-MoS}_2$ , bloqueando sítios ativos (LAURENT; DELMON, 1994). Além disto, esse suporte apresenta grande potencial na formação de coque, devido ao seu caráter ácido (DURAND; GENESTE; MOREAU, 1988).

O carvão e a sílica, por outro lado tem uma natureza neutra e conseqüentemente menos tendência à formação de coque. Outros suportes avaliados são  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{CeO}_2$  (LAURENT et al., 1992). O importante a avaliar em um suporte é sua tendência na formação de coque e sua capacidade de interação e ativação de moléculas oxigenadas (MORTENSEN et al., 2011).

Por esta razão, catalisadores na forma de óxidos metálicos foram propostos para HDO, substituindo os clássicos catalisadores utilizados na HDS. Também para este tipo de catalisador, os sítios ativos devem estar relacionados com sítios ácidos. Assim, a força como ácidos de Lewis e a concentração de sítios com esta característica são importantes parâmetros na investigação de óxidos que possam ser utilizados como bons catalisadores na HDO (MORTENSEN et al., 2011).

Por outro lado, os catalisadores também devem apresentar sítios básicos, com grupos hidroxila disponíveis na superfície. Por apresentar estas características, o óxido de molibdênio é elencado como um possível catalisador para HDO, apesar de alguns estudos já indicarem uma atividade inferior ao sulfeto correspondente (WHIFFEN E SMITH, 2010).

Para catalisadores metálicos, especula-se que o mecanismo também se baseie na capacidade de adsorção de moléculas que contenham oxigênio e de doação de prótons para esta. Assim, os metais nobres suportados podem ser empregados para esta finalidade. Espera-se que a interface metal-catalisador possa de alguma forma ativar o composto oxigenado, enquanto o metal é responsável pela ativação do  $\text{H}_2$  para a reação. O mecanismo está esquematizado na Figura 10, a seguir. Embora, vários estudos tenham demonstrado excelente atividade de catalisadores de Ru, Rh, Pd e Pt; os mesmos sofrem desativação por formação de coque e têm elevado custo (MORTENSEN et al., 2011).

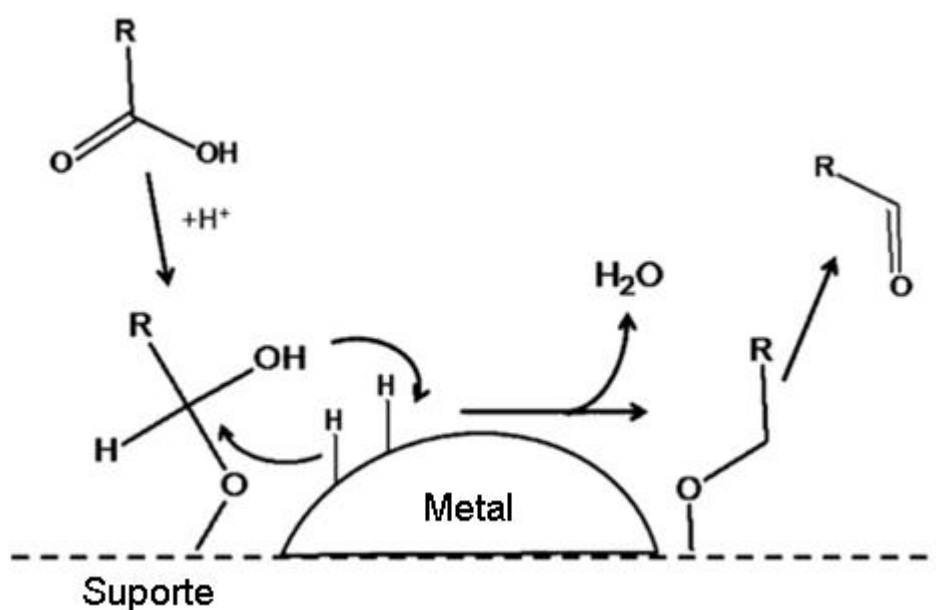


Figura 10 – Mecanismo proposto para HDO com catalisador metálico. Adaptado de Mortensen et al, 2011.

Para que a produção de biocombustíveis de segunda geração se torne comercialmente competitiva é fundamental o desenvolvimento de catalisadores com atividades catalíticas tão boas quanto a dos metais nobres, sem tendência à formação de coque e com menor custo (ARBOGAST et al., 2012). Metais como ferro, níquel, cobre e cobalto podem ser investigados como fases ativas mais baratas.

ZHANG et al.(2013) avaliaram a atividade de catalisadores Ni e NiCu suportados em  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  e  $SiO_2-ZrO_2$  na HDO do guaiacol e obtiveram bons resultados. O suporte obtido da combinação dos óxidos de silício e zircônio apresentou acidez mais forte que o de  $ZrO_2$ . A presença do cobre melhorou a dispersão das partículas metálicas sobre o suporte. E bons rendimentos de conversão para hidrocarbonetos cíclicos foram obtidos devido à boa interação suporte-metal e seu caráter ácido.

PATEL et al. (2013) avaliaram a atividade de catalisadores de  $Mo_2C$  suportados em alumina durante a etapa de pirólise e obtiveram um bio-óleo com um pH ligeiramente melhor; os açúcares utilizados como produtos de partida foram convertidos principalmente a furanos e fenóis, mas nenhum produto de desoxigenação foi detectado. A reação foi realizada em ausência de pressão e de



hidrogênio, e o catalisador não produziu bio-óleo hidrodesoxigenado, mas pode ser empregado na obtenção de óleos com maior quantidade de furanos e fenóis, que são importantes materiais de partida para diversos produtos.

Um importante problema na HDO é a desativação do catalisador, que pode ocorrer devido ao envenenamento por espécies nitrogenadas e água, sinterização, deposição de metais ou formação de coque, sendo este último fenômeno o mais importante.

A formação de coque ocorre principalmente devida à alta adsorção de espécies aromáticas e a ocorrência de reações de policondensação e polimerização na superfície do catalisador, bloqueando seus sítios ativos. A extensão desse problema depende de condições reacionais, do tipo de catalisador e dos compostos reagentes.

Espécies aromáticas e alcenos, também presentes na matriz a ser desoxigenada, têm maior afinidade à formação de coque do que alcanos, e espécies com mais de um átomo de oxigênio também apresentam grande tendência. A forte interação entre essas espécies e os sítios ativos do catalisador pode explicar esta preferência.

Os catalisadores, em geral apresentam sítios com caráter de ácido de Lewis e ácido de Bronsted, e ambos são importantes no mecanismo de HDO. Os sítios ácidos de Lewis são responsáveis pela forte interação entre o catalisador e as espécies que geralmente contribuem para a formação de coque; já os sítios ácidos de Bronsted contribuem doando prótons para as espécies adsorvidas e gerando, assim, carbocátions que são apontados como os responsáveis formação de coque.

Uma das formas de diminuir a tendência de deposição de carbono é a utilização de altas pressões e excesso de hidrogênio, para promover a hidrogenação dos precursores. Temperaturas mais baixas também contribuem para diminuir esse processo desfavorável, já que a elevadas temperaturas a taxa de hidrogenação diminui e a de policondensação aumenta (MORTENSEN et al., 2011).

A avaliação da viabilidade industrial da produção de hidrocarbonetos através de bio-óleo aponta o desenvolvimento de um catalisador estável para utilização por longos períodos em um reator como um fator chave. Com o tempo de vida dos catalisadores disponíveis, todo o processo se torna mais oneroso e prescinde de um catalisador que possa ser recuperado. Por outro lado, se um catalisador com cerca de 10 meses de vida for desenvolvido, sua seletividade e atividade terão pequeno impacto no custo do processo (ARBOGAST et al., 2013).

Já que o hidrotratamento representa a etapa mais cara na produção do biocombustível, o aperfeiçoamento da tecnologia disponível utilizada nesta fase pode ter o maior impacto de custos na cadeia produtiva. Embora se busque alcançar níveis maiores de desoxigenação, quando a viabilidade da aplicação industrial do processo está em questão, deve se avaliar a possibilidade de utilização do bio-óleo em blendas com a gasolina, evitando a necessidade de um consumo maior de hidrogênio para que níveis mínimos de compostos oxigenados sejam obtidos.

Outro fator que contribuiria com a redução de custos é a otimização das condições de pirólise a fim de se obter um produto com menores níveis de oxigênio, assim haveria menos envenenamento/desativação do catalisador utilizado no upgrade (ARBOGAST et al., 2013).

## 5. CONCLUSÕES

A necessidade de substituição dos combustíveis derivados do petróleo por combustíveis provenientes de fontes renováveis é crescente. Mas a competitividade comercial destes novos biocombustíveis depende principalmente da possibilidade de aproveitamento de parte da infraestrutura industrial já disponível para o refino das fontes tradicionais. Para tanto, muitos estudos ainda devem ser realizados no que diz respeito à utilização do bio-óleo hidrodesoxigenado em blendas com a gasolina e o diesel, em etapas de refino e para comercialização.

Uma importante ferramenta que não foi reportada e que pode auxiliar na otimização do processo de HDO é o planejamento experimental. A estatística pode determinar qual o efeito das diversas variáveis do processo e da interação destas sobre o rendimento obtido. A análise multivariada pode fornecer um ponto ótimo de condições experimentais que poderia não ser obtido através do método univariado que vêm sendo empregado até então.

Outro fator chave que ainda deve ser explorado é o desenvolvimento de catalisadores que não só tenham uma boa atividade e seletividade frente às reações do processo de HDO, como também uma boa resistência aos processos de desativação e envenenamento, e, conseqüentemente, apresentem longos tempos de vida. A elucidação dos fatores envolvidos na formação de coque e a possibilidade de reciclagem dos catalisadores, também são importantes.

Assim, podemos concluir ressaltando a importância da pesquisa nessa área de estudo. Apesar de todo o avanço já obtido, muito ainda deve ser avaliado até que todas as condições da rota de obtenção de biodiesel parafínico a partir de bio-óleo de pirólise hidrodesoxigenado estejam otimizadas em escala laboratorial e industrial. Para que assim, finalmente, a comunidade científica possa apresentar uma alternativa renovável e viável à substituição dos combustíveis e demais insumos químicos de origem fóssil.

## 6. REFERÊNCIAS

- ABE, H.; BELL, A. T. Catalytic hydrotreating of indole, benzothiophene, and benzofuran over  $\text{Mo}_2\text{N}$ . *Catalysis Letters*, v. 18, p. 1–8, 1993.
- ARBOGAST, S. et al. Advanced bio-fuels from pyrolysis oil: The impact of economies of scale and use of existing logistic and processing capabilities. *Fuel Processing Technology*, v. 104, n. December 2010, p. 121–127, dez. 2012.
- ARBOGAST, S. et al. Advanced biofuels from pyrolysis oil Opportunities for cost reduction. *Fuel Processing Technology*, v. 106, p. 518–525, fev. 2013.
- ARTOK, L.; ERBATUR, O.; SCHOBERT, H. H. Reaction of dinaphthyl and diphenyl ethers at liquefaction conditions. *Fuel Processing Technology*, v. 47, n. 2, p. 153–176, maio. 1996.
- ASSAF, P. G. M.; NOGUEIRA, F. G. E.; ASSAF, E. M. Ni and Co catalysts supported on alumina applied to steam reforming of acetic acid: Representative compound for the aqueous phase of bio-oil derived from biomass. *Catalysis Today*, v. 213, p. 2–8, set. 2013.
- BALDWIN, M. et al. Vapor-Phase Catalytic Hydrodeoxygenation of Benzofuran. *Journal of Catalysis*, v. 111, p. 243–253, 1988.
- BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B.; STAMENKOVIĆ, O. S.; VELJKOVIĆ, V. B. Biodiesel production from non-edible plant oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 6, p. 3621–3647, ago. 2012.
- BU, Q. et al. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresource technology*, v. 124, p. 470–7, nov. 2012.
- DURAND, R.; GENESTE, P.; MOREAU, C. Factors Affecting the Hydrogenation of Substituted Benzenes Phenols over a Sulfided  $\text{NiO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 20, p. 12–20, 1988.
- FURIMSKY, E. Catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, v. 199, n. 2, p. 147–190, 2000.
- JACOBSON, K.; MAHERIA, K. C.; KUMAR DALAI, A. Bio-oil valorization: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 23, p. 91–106, jul. 2013.
- KREUZER, K.; KRAMER, R. Support Effects in the Hydrogenolysis of Tetrahydrofuran on Platinum Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 167, p. 391–399, 1997.

LAURENT, E.; DELMON, B. applied catalysis A Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl , carboxyl . ic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo / 3 /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts . I . Catalytic reaction schemes. Applied Catalysis A, v. 109, p. 77–96, 1994.

LEE, C. Catalytic hydrodeoxygenation of benzofuran and o-ethylphenol. Journal of Catalysis, v. 87, n. 2, p. 325–331, jun. 1984.

LIMA, D. G. et al. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 71, n. 2, p. 987–996, jun. 2004.

LOPES, J. M.; CERQUEIRA, H. S.; RIBEIRO, M. F. Bio-oils Upgrading for Second Generation Biofuels. Industrial & Engineering Chemistry Research, v.52, p. 275-287, 2013.

MORAES, M. S. A. et al. Analysis of products from pyrolysis of Brazilian sugar cane straw. Fuel Processing Technology, v. 101, p. 35–43, set. 2012.

MORTENSEN, P. M. et al. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. Applied Catalysis A: General, v. 407, n. 1-2, p. 1–19, nov. 2011.

ODEBUNMI, E. O; OLLIS, D. F. Catalytic Hydrodeoxygenation. Journal of Catalysis, v. 80, p. 76–89, 1983.

PATEL, M. A. et al. In situ catalytic upgrading of bio-oil using supported molybdenum carbide. Applied Catalysis A: General, v. 458, p. 48–54, maio. 2013.

PYL, S. P. et al. Wood-derived olefins by steam cracking of hydrodeoxygenated tall oils. Bioresource technology, v. 126, p. 48–55, dez. 2012.

ZHANG, X. et al. Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> for guaiacol hydrodeoxygenation. Catalysis Communications, v. 33, p. 15–19, mar. 2013.